

First Hit**End of Result Set**☐ **Generate Collection** **Print**

L9: Entry 14 of 14

File: DWPI

Sep 9, 1980

DERWENT-ACC-NO: 1980-75906C

DERWENT-WEEK: 198043

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Negative film for electrophotographic offset-printing plates - comprising support contg. light absorbent and photopolymerisable layer

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYOBO KK

TOYM

PRIORITY-DATA: 1979JP-0023969 (February 28, 1979)

**Search Selected****Search ALL****Clear**

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 55117142 A</u>	September 9, 1980		000	
<input type="checkbox"/> <u>JP 88032176 B</u>	June 28, 1988		000	

INT-CL (IPC): G03C 1/68; G03C 5/00; G03F 1/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55117142A

## BASIC-ABSTRACT:

Laminate comprises support having interlayer of film forming and solvent soluble macromolecular substance into which active ray absorbent is incorporated and further, photopolymerising layer which contains active ray absorbent, has film-forming property and solubility to some solvent and that, has optical density >1.0-3.0, where the sum of the optical density of interlayer and that of photopolymerising layer must be adjusted to  $\geq 3.0$ , and which duplicates image by being exposed to image-wise pattern of light, treated with solvent to remove unexposed part and opt. subjected to cutting redn.

This is used as negative film for making electrophotographic circuit offset-printing plate etc. and has high resolving power and stable cutting redn. characteristics.

TITLE-TERMS: NEGATIVE FILM ELECTROPHOTOGRAPHIC OFFSET PRINT PLATE COMPRISE SUPPORT CONTAIN LIGHT ABSORB PHOTOPOLYMERISE LAYER

DERWENT-CLASS: G06 P83 P84

CPI-CODES: G05-A; G06-D05; G06-F03; G06-G08;

First Hit

Generate Collection

Print

L9: Entry 6 of 14

File: JPAB

Sep 9, 1980

PUB-NO: JP355117142A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55117142 A

TITLE: IMAGE DUPLICATING MATERIAL AND IMAGE DUPLICATING METHOD

PUBN-DATE: September 9, 1980

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

IMAI, SETSUO

IMAHASHI, SATOSHI

FUKUDA, MINORU

YOSHIMURA, EIJI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYOBO CO LTD

APPL-NO: JP54023969

APPL-DATE: February 28, 1979

INT-CL (IPC): G03C 1/68; G03F 1/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the image reproducing material usable for electrophotographic circuit offset printing plates, etc. without using silver salts by forming the intermediate layer and photo-polymerizable layer containing active ray absorbing agents on a transparent substrate and keeping the sum of the optical densities of the both layers at above the specific value.

CONSTITUTION: An intermediate layer of solvent soluble high polymer material (methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer) having film-formability containing active ray (wavelength region of 300~400mμ) absorbing agents such as carbon black is formed on a transparent film. A photo-polymerizable layer containing the similar active ray absorbing agents is provided on the intermediate layer. The laminate is so produced that the sum of the optical densities of the both layers becomes 3 or more and that the optical density of the photo-polymerizable layer is 1 up to 3. A halftone positive original is superposed on this image reproducing material and is developed after exposure by using a high-voltage mercury arc lamp, whereby the sharp halftone images are obtained.

COPYRIGHT: (C)1980, JPO&amp;Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-117142

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 1/68  
G 03 F 1/00

識別記号

庁内整理番号  
6791-2H  
7447-2H

④ 公開 昭和55年(1980)9月9日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 画像複製材料および画像複製方法

① 特 願 昭54-23969

② 出 願 昭54(1979)2月28日

⑦ 発 明 者 今井節雄  
大阪市東住吉区桑津町6丁目67  
番地

⑧ 発 明 者 今橋聡  
大津市本堅田町1300番地の1

⑦ 発 明 者 福田穰

長岡京市馬場1丁目13A棟302  
号

⑧ 発 明 者 吉村英二

大津市本堅田町1300番地の1

⑩ 出 願 人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜2丁目1番9  
号

明 細 書

1 発明の名称

画像複製材料および画像複製方法

A 特許請求の範囲

(1) 透明な支持体上に、皮膜形成性かつ溶剤可溶性高分子物質に活性光線吸収剤を含有させた中間層を設け、さらにその上に活性光線吸収剤を含有する皮膜形成性、溶剤可溶性かつ活性光線範囲内において光学濃度が1以上3未満である光重合性層を設けた複層体であつて、中間層および光重合性層の活性光線範囲内における各々の光学濃度の和が少なくとも3.0であることを特徴とする画像複製材料。

(2) 透明な支持体上に、皮膜形成性かつ溶剤可溶性高分子物質に活性光線吸収剤を含有させた中間層を設け、さらにその上に活性光線吸収剤を含有する皮膜形成性、溶剤可溶性かつ活性光線範囲内における光学濃度が1以上3未満である光重合性層を設けた複層体であつて、中間層および光重

合性層の活性光線範囲内における各々の光学濃度の和が少なくとも3.0である画像複製材料を画像露光し、溶剤にて未露光部分を除去し、必要により減力することを特徴とする画像複製方法。

B 発明の詳細な説明

本発明は画像複製材料及び画像複製方法に関するもので、いわゆる“返し返し用リスフィルム”非銀塩系に関するものである。

印刷業界ではたとえば網点画像の印刷版を製造する場合において、特に画像を構成する網点を太らせるべく加工する手法として、従来まず最初に印刷画像とすべき原図を写真製版の方法により網点画像に分解し、これを“返し返し用リスフィルム”と称せられる画像複製材料によつて反転写真画像に変え、さらにこの画像を写真マスクとして第三の写真感光材料にもとの写真画像を形成せしめ、これを印刷版の網点画像を形成せしめ、これを印刷版の網点画像とする方法がある。このような方法は写真感光材料の一般的特性として、第一の網点画像はそれ自体を加工して太らせることは

不可能であり、したがって逆に写真反転により第二の画像部が弱くなる(以下、減力と称する)ことを利用して、得られた第二の写真画像をマスクとして再び写真画像を形成せしめると第一の写真画像と比較して太った網点画像が得られることが行なわれている。ここで写真マスクとして用いられている第二の画像複製材料を通常“返し返し用リスフィルム”と呼んでいる。

従来からこのようなリスフィルムの研究は多く行われている。その現像法はハロゲン化銀感光材料を特殊な現像液を用いて処理し、高コントラストと高濃度の写真を得るものであるが、ハロゲン化銀は高価であり、かつ資源保護の立場から他の感光材料が愛顧されている。更にハロゲン化銀系フィルムは高感度のため画像複製作業を暗室で行わねばならず、労働環境に於いても満足できるものでなく、明室に於いて画像複製を可能にするものが期待されている。そのひとつの手段として透明な支持体上に皮膜形成性で、かつ溶媒可溶性の高分子物質中にカーボンブラックを分散した中間

- 3 -

層を設け、更にその上に透明なフォトレジスト層を設けた複層体を用いて感光、現像する方法が提案されているが、この方法は光遮蔽性を中間層にだけ持たせるものである。カーボンブラックの中間層中への良好な分散濃度に限界があり、中間層の厚みが大きくならざるを得ない。中間層が厚いと、未露光部分の除去の際に小さな網点の融合、残存すべき露光部分まで除去される傾向がある。またレジスト部分の厚み分だけ、この方法によつて作られたネガと感光材が密着せず、解像力が減少する等の欠点がある。

さらに他の方法として基体フィルム上にカーボンブラック等紫外線遮蔽剤を含む高感度光重合性層を被覆して露光、現像、場合によつてはさらに減力する方法が提案されているが、この方法では露光部分の硬化厚さと非硬化厚さの割合が露光量に対応するので、露光量が少ないと現像の際、小さな網点が除去されてしまう。露光量が多すぎると減力ができなくなる等の欠点がある。

本発明者らは、上述のような従来法の欠点を改

- 4 -

良するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、透明な支持体上に皮膜形成性かつ溶媒可溶性高分子物質に活性光線吸収剤を含有させた中間層を設け、さらにその上に活性光線吸収剤を含有する皮膜形成性、溶媒可溶性、かつ活性光線範囲において光学濃度が1以上3未満である光重合性層を設けた複層体であつて中間層および光重合性層の活性光線範囲内における光学濃度の和が少なくとも3.0であることを特徴とする画像複製材料およびこの複製材料を画像露光し、溶剤にて未露光部分を除去し必要により減力することを特徴とする画像複製方法である。

本発明の画像複製材料およびそれを用いた画像複製方法を適用すると光重合性層と中間層の両方に活性光線吸収剤を含有しているため、複層厚さを適当にすることができ解像力の大きなネガフィルムが得られる。また露光量が適量より少ない場合を除いて残存部分の硬化厚さと非硬化厚さの割合が一定して減力特性が安定している。

- 5 -

さらに本発明の画像複製材料は活性光線範囲における光学濃度が3.0以上あり、電子写真回路オフセット印刷版等の平版、凸版、凹版等のネガフィルムとして使用することができる。

なお、本発明において活性光線範囲内における光学濃度とは、照射される入射活性光線の吸収程度を示し、分光光度計を用いて活性光線範囲内(すなわち活性光線全体にわたつて)の吸収を測定し、吸収率の逆数の対数で表わす。活性光線範囲において1.0の光学濃度を有する層は90%の入射活性光線照射を吸収し、一方3.0の光学濃度を有する層は99.9%の入射活性光線照射を吸収する。

本発明における適当な支持体材料はポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の透明なフィルムを挙げることができる。特にポリエチレンテレフタレートのようなポリエステルまたはポリプロピレンの2軸延伸フィルムが寸法安定性および透明性にすぐれ好ましい。

支持体材料の厚さは特に制限はない。

- 6 -

2

- 7 -

**F A S**

— 9 —

- 10 -

ールエステル、セルロースエーテル等の高分子物質が結合剤として併用される。

結合剤として好適なものはカルボキシル基、フェノール基、スルホン酸基あるいは酸によつて4級化できる窒素を含むポリマーである。前者は水系アルカリ溶液で現像可能であり、水洗によつて洗い落としおよび現像の停止すなわち定着することができる。後者は水系酸溶液による現像、水洗による定着が可能である。

有機溶媒現像はコストが高く、毒性、燃焼性等の問題がある。

上記結合剤の混合割合は光重合性層を形成する組成物当り20~60重量%であることが好ましい。

本発明において光重合性層は活性光線を取り除くために活性光線吸収剤を含有しなければならない。好ましい吸収剤はカーボンブラックであるが、その他2,6-ジヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン系化合物、ルクソール・ファスト・ブルーAR(O.I. 37)

- 11 -

のような油溶性染料、フタロシアニンブルー(O.I. ビグメントブルー1.5)、クロム・イエロー・ライト(O.I. 77603)等のビグメント、四三酸化鉄、酸化第二鉄等の無機顔料が挙げられる。

活性光線吸収剤の混合割合は光重合性層における光学濃度が1以上3.0未満である量であれがよく、光重合性層を形成する組成物当り、通常5~40重量%である。

光重合性層に活性光線吸収剤を含有させるため光重合性層の感度が極度に減少するので光重合触媒を混合しなければならない。光重合触媒としてベンゼン、ジアセチル等のビシナルケタルドニル化合物、ベンゾイン、ピペロイン等の $\alpha$ -ケタルドニルアルコール類、ベンゾインエーテルエーテル等のアシロインエーテル類、 $\alpha$ -メチルベンゾイン等の $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン類、ベンゾフェノンとミヒラーケトン、トリフェニルイミダゾール8量体とロイコ染料等のトリアリルイミダゾール8量体と水素供与性ラジカル発生剤の組合せ等の複合光重合触媒を挙げることができる。

- 12 -

又エオシンY、エリスロシンBのようなエネルギー伝達染料を増感剤として併用すると更に感度の向上することがある。

光重合触媒の混合割合は光重合性層を形成する組成物当り1~20重量%であることが好ましい。

光重合性層の中に可塑剤を配合するとひび割れない可塑性のある画像が得られる。可塑剤として一般的なプラスチックに用いられるトリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジカプロエート、ジエチレングリコールジアセテート、ジオクチルフタレート等を使用することができる。

なお前述の中間層は上記光重合性層から光重合性物質及び光重合触媒のうち少なくとも一方を除いたものを用いてもよい。光重合性物質が常温で液状の場合はこれを中間層に混合し可塑剤として使用することができる。ただし、この場合、中間層には光重合触媒は混合しない。

中間層および光重合性層に使用される高分子物質は層間接着強度および現像液に同じものが使

- 13 -

用できる観点から、同系統のものが望ましい。

本発明の光重合性層は活性光線範囲内における光学濃度が1以上3未満である。また中間層および光重合性層の活性光線範囲内における各々の光学濃度の和は少なくとも3.0である。

中間層および光重合性層の活性光線範囲内における各々の光学濃度の和が3.0未満であると、リソフィルムとしての性能を満足しない。たとえば樹脂凸版の製版に適用した場合、可溶性部分が不溶化したりして良好な現像ができない。

また、中間層および光重合性層の活性光線範囲内における光学濃度の各々の和が3.0以上であつても、光重合性層の活性光線範囲内における光学濃度が1未満であると、解像力が著しく低下する。

さらに同じく中間層および光重合性層の活性光線範囲内における各々の光学濃度の和が3.0以上であつても、光重合性層の活性光線範囲内における光学濃度が3.0以上であると、いかなる高濃度の光重合触媒を適用しても実用的な露光時間内で光重合性層全体を重合することができない。光重

- 14 -

合性層の全体が重合ができないと前述のように減力性が一定しない問題が生じる。

中間層における光学濃度と光重合性層における光学濃度はほぼ等しいことが望ましい。

本発明の画像複製材料を得る方法としては、中間層を形成する組成物を必要により溶媒を用いて透明な支持体上に被覆し、更にその上に光重合性層を形成する組成物を必要により溶媒を用いて被覆することによつて製造することができる。溶媒は加熱等の手段により除く。中間層の厚さは現像条件でサイドエッチが顕著に起らない程度にすることが必要であり、また必要に応じて減力するためサイドエッチできることも必要である。通常1-5 $\mu$ である。光重合性層の厚さは中間層を現像液から保護できる厚さであればよく、できるだけ薄い方が解像性面から好ましい。通常2-10 $\mu$ である。被覆層と光重合性層の厚さの比は1:1~4が好ましい。

また本発明において支持体と中間層との間に透明な下塗り層を設けてもさしつかえない。この下

- 15 -

塗り層は支持体と中間層との接着性を向上させるものであり、両層に親和性を有する重合体が使用される。具体的にはポリアクリレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン・アクリロニトリル・イタコン酸共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル・無水マレイン酸共重合体、テレフタル酸・フタル酸またはイソフタル酸・グリコール共重合体、イソシアネート基をもつ接着剤等が挙げられる。

光重合性層は該光重合性層の現像溶剤に可溶性であつて、かつ光透過性の保護層または剥離可能な保護層によつて被覆されていてもよい。したがつて現像溶剤が水系の場合にはポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等の水溶性樹脂が使用できる。特にポリビニルアルコールは酸素バリア性にすぐれており空気中酸素によるラジカル重合妨害作用を減ずることができるので好ましい。

- 16 -

本発明における活性光線は本発明の画像複製材料の光重合性層を有効に重合させ得る光エネルギーを有するものであればよく、光重合性層を形成する感光性成分の種類によつて有効な活性光線の波長領域は異なるが、通常300-400 $m\mu$ の波長領域のものが有効である。このような活性光線を発する光源としては例えば各種水銀灯、炭素アーク灯、キセノン灯、紫外線蛍光灯などが使用できる。

本発明の画像複製材料は光重合性層上に画像マスク（ネガフィルムまたはポジフィルム）を重ね合せ、その上から活性光線を照射すると露光部分の光重合性層のみ硬化する。露光時間は使用する光重合性層の種類や使用する光源の光エネルギーによつて異なるが、通常5秒-2分間である。現像は未露光部分の光重合性層及び中間層をその溶剤を用い溶解除去することによつて行う。溶剤は両層の構成物質の種類によつて適宜選択しなければならない。一般にベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、アルコールのような有機溶剤、ア

ルカリ水溶液、酸水溶液、水のような無機溶剤が適宜使用されるが水系溶剤がコスト、取扱いの面で好ましい。光重合性層をある溶剤で現像した後中間層を他の溶剤で現像してもよいが共通溶剤で現像することが望ましい。光重合性層および中間層の溶解除去は溶剤をスプレー洗浄したり溶剤中においてスポンジ等で摩擦洗浄することによつて行う。

網点画像の場合現像後、必要ならば減力を行う。減力は網点ネガフィルムの透明部分に相当する網点サイズよりもサイズを小さくすることで、カラー印刷等カートーン修正に有用である。減力工程はまず、現像液と同一溶媒で中間層をサイドエッチングし、次に機械的摩擦によつてサイドエッチされた部分の上の硬化した光重合性層を除去することによつてなされる。

次に本発明を実施例を用いて説明する。

実施例中、単に部とあるのは重量部を示す。

なお、活性光線範囲内における光学濃度は分光光度計を用いてスペクトル範囲340-400 $m\mu$ の

- 17 -

- 18 -

活性光線吸収の積分値をとって、算出した。

#### 実施例 1

次の組成からなる中間層組成物を調製した。

メタクリル酸メチル(70モル%)メタクリル酸(20モル%)共重合体	80部
トリエチレングリコールジアセテート	20部
ソルベントブラック B	20部
メタノール	400部

上記組成物を厚さ100μのポリエチレンテレフタレート2軸延伸フィルムに塗布、乾燥し、厚さ3μの中間層積層体を得た。分光光度計を用いてスペクトル範囲340~400mμの活性光線吸収の積分値をとって中間層の光学濃度を測定したところ1.8であつた。

次にこの中間層積層体に次の組成からなる光重合性層組成物を塗布、乾燥したところ塗布厚さ4μになつた。

メタクリル酸メチル(70モル%)メタクリル酸(20モル%)共重合体	40部
トリエチレングリコールジアセテート	4部
カーボンブラック	10部
トリメチロールプロパントリメタクリレート	30部
ベンゾフェノン	8部
ヒターケトン	2部

- 19 -

#### メタノール

400部

次にこの光重合性層および中間層積層体に解像力テストチャートを重ねて100Wのタングステン灯で20cmの距離から60秒間露光後、1%炭酸ソーダ水溶液に常温で30秒間浸漬し、スプレー水洗して現像した。その結果黒色画像部の光学濃度は3.4であり解像力は175線/インチであつた。

#### 実施例 2

厚さ100μのポリエチレンテレフタレートフィルムに次の組成物を塗布、乾燥し下引き層とした。

ペイロン508(東洋紡製飽和ポリエステル系接着剤)	100部
コロネートL(日本ポリウレタン工業製イソシアネート系接着剤)	8部
ヤマトリスト8A102(サンアポット社製触媒)	0.8部
トルエン	50部

下引き層を被覆したフィルムに次の組成物を塗布、乾燥して中間層を積層した。

メタクリル酸メチル(75モル%)メタクリル酸(25モル%)共重合体	80部
グリセリントリアセテート	10部

- 20 -

酸化第二鉄	30部
メタノール	400部

この中間層積層体の光学濃度は1.2であつた。この中間層積層体にさらに次の光重合性組成物を光学濃度が3.6になるように被覆した。(光重合性層だけの光学濃度は3.6である。)

メタクリル酸メチル(75モル%)メタクリル酸(25モル%)共重合体	40部
グリセリントリアセテート	4部
カーボンブラック	10部
トリメチロールプロパントリアクリレート	30部
2,2'-ジフェニル-4,4'-ジフェニルイミダゾール2量体	8部
2-メルカプトベンゾチアゾール	2部
メタノール	400部

この光重合性層、中間層積層体を保護するためポリビニルアルコール水溶液を塗布し、乾燥した。ポリビニルアルコールの塗布厚さは2μであつた。

次にこの積層体に銅点ボジ原稿を重ねて超高圧水銀灯で60cmの距離から30秒間露光後1%炭酸ソーダ水溶液に常温で30秒間浸漬し、スプレー水洗した。その結果、シャープな銅点画像を示

した。

ある銅点の直径は100μであつたが、この現像済み画像をさらに1%炭酸ソーダ水溶液に30μで30秒間浸漬し、水中で豚毛ブラシでこすつた結果、直径100μあつた銅点の直径は82μになつていた。

#### 実施例 3

実施例2と同じ方法で得た下引き層のついたフィルムに次の中間層組成物を塗布、乾燥した。塗布厚さ3μ、光学濃度1.2であつた。

6-メチル-6-(H, H'-ジメチルアミノ)メチル-4,8-ジオキサンウンデカンジアミンとアジピン酸との	
---	--

重縮合により得られるポリアミド	40部
ジエチレングリコールジアセテート	10部
フタロシアニンブルー-15	16部
メタノール	200部

この中間層積層体に次の光重合性層組成物を塗布乾燥した。

前記中間層に用いたポリアミド	40部
ジエチレングリコールジアセテート	4部

- 22 -

- 21 -



カーボンブラック	10部
トリエチレングリコールジメタクリレート	30部
2-(0-クロロアニル)4,5-ジアニルイミダゾール2置換	8部
ミヒラーズケトン	2部
エリスロシンB	0.2部
メタノール	400部

この光重合性層の塗布厚さ4 $\mu$ 、光学濃度2.4であつた。次に実施例2と同じ要領で網点ボジ原稿を重ねて、活性線<sup>光</sup>を照射した後0.1N塩酸に常温で20秒浸漬しスプレー水洗した。その結果、シャープな網点画像が得られた。

#### 比較例 1

実施例1において中間層を8 $\mu$ 厚さに塗布して光学濃度2.2の中間層を得た。その上に実施例1の光重合性層塗布液においてカーボンブラック4部に減らしたほかは全く同じ配合割合の光重合性層を4 $\mu$ 厚さに塗布して光学濃度の和は3.1であつた。

次に実施例1と同様に露光現像したところ解像力は65線/インチに低下した。

- 25 -

#### 比較例 2

実施例2における光重合性層組成物においてカーボンブラック濃度15部に増やした他は全く同じ方法で積層体を得た。その際の光重合性層の光学濃度は3.1であつた。

次に実施例2と同じ方法で露光、現像、減力操作を行つた。

30秒露光の場合、直径100 $\mu$ の網点は減力操作により直径60 $\mu$ になつたが、120秒露光の場合直径84 $\mu$ にしかならなかつた。

実施例2の積層体は30秒露光でも120秒露光でも直径100 $\mu$ の網点は減力操作により両方とも82 $\mu$ になつた。

特許出願人 東洋紡績株式会社

- 24 -